

## **Analyseautomat und Verfahren zur Überwachung der Polymerherstellung mittels Massenspektroskopie**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, bei dem die Zusammensetzung einer zur Herstellung eines Polymers verwendeten Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung überwacht wird, wobei die Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung während der Herstellung durch ein Anlagenvolumen geleitet und von der Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung gebildete Gase oder Dämpfe vom Anlagenvolumen entnommen und einem Massenspektrometer zugeführt werden, das automatisch ein für die Zusammensetzung des Probengases repräsentatives Analysesignal ausgibt.

Die Erfindung betrifft außerdem einen Analyseautomaten, der in eine Anlage zur Herstellung eines Polymers aus einer durch ein Anlagenvolumen geleiteten Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung einbaubar ausgestaltet ist, mit wenigstens einer mit dem Anlagenvolumen fluidleitend verbindbar ausgestalteten Gasleitung und mit wenigstens einem Massenspektrometer, dem durch die Gasleitung von der Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung gebildete Probengase oder -dämpfe zuführbar sind, wobei durch das Massenspektrometer ein für die Zusammensetzung der Probengase oder -dämpfe repräsentatives Analysesignal ausgebar ist.

In der industriellen Kunststoffproduktion werden große Mengen von Polymeren in kontinuierlich arbeitenden Anlagen hergestellt. Die in diesen Anlagen durchgeführten Herstellungsprozesse sind von unterschiedlichen Verarbeitungsstufen und Reaktorsystemen sowie Apparaten geprägt.

~~Wesentlichen~~ Anteil an den in Millionen Tonnen pro Jahr hergestellten Kunststoffproduk-  
~~ten~~ nehmen Polymere ein, die durch einen Kondensationsprozess aus Monomeren unter  
~~Abspaltung von Austrittsgruppen~~ gebildet werden, der sogenannten Polykondensati-  
~~on~~. Auch ringöffnende Reaktionen, bei denen es im Laufe des Kettenwachstums zu kei-  
~~ner Abspaltung~~ kommt, werden dieser Gruppe zugerechnet. Die Hauptmasse an Poly-  
~~kondensationspolymeren wird aus Dicarbonsäuren, deren Estern, Carbonsäureestern~~  
~~und Dialkoholen, Bisphenolen oder Diaminen~~ hergestellt. Als weitere Stoffgruppe eignen  
sich Hydroxycarbonsäuren, deren zyklische Ester oder die Monomere in Form von Lac-  
tamen oder Lactonen. Zu den am häufigsten verwendeten Komponenten zählen bei den

Säure basierenden Stoffen Terephthalsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, seltener Malein-, Bernstein-, Glutar-, Azelain-, Sebazin- oder höherwertige Fettsäuren.

Von den veresterten Monomeren haben nur Dimethylterephthalat und Diphenylcarbonat größere Bedeutung erlangt, wobei ersteres in den letzten 15 Jahren mit dem Aufkommen der Direktveresterung der Disäuren nur untergeordnet produziert wird, und letzteres für die Schmelzekondensation von Polycarbonat in letzter Zeit verstärkt an Bedeutung gewonnen hat.

Bei alkoholischen, phenolischen oder aminischen Monomeren werden bevorzugt Ethylenglycol, Diethylenglycol, isomere Propylen- und Butylenglycole, Bisphenol A, Hexamethyldiamin, seltener Neopentylglycol und 1,6-Hexandiol oder längerkettige Amine und Phenole eingesetzt.

Abhängig von den eingesetzten Monomeren ergeben sich Polyester mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften. Um die Anwendungseigenschaften durch lang- und kurzkettige oder stern- oder strauchartige Verzweigungen für spezielle Eigenschaften anzupassen, werden tri- bzw. multifunktionelle Säure-, Hydroxyl-, Phenyl- oder Aminderivate zugesetzt. Da diese in hoher Konzentration die Gebrauchseigenschaften dramatisch verändern, macht man nur in geringen Dosen von ihnen Gebrauch. Zu den beliebtesten Verzweigern zählen Glycerin, Pentaerythrid, Trimethylolethan, Trimethylamin, Trimellitsäure und Pyrogallol.

Die Verknüpfung der oben genannten Monomere zu langkettigen Polymermolekülen lässt sich nur durch eine reversible Gleichgewichtsreaktion vollziehen, die durch die Abführung der bei der Polykondensation freiwerdenden Spaltprodukte, wie beispielsweise Wasser, Methanol, Phenol oder Ammoniak kontrolliert wird. Bei einer Direktveresterung von Säuren ist das Hauptprodukt zu Beginn Wasser, bis alle funktionellen Gruppen abgesättigt sind. Da eine vollständige stöchiometrische Absättigung aus Gründen der Betriebsführung und der unterschiedlichen thermodynamischen Zustände und Verhaltensweisen der Monomere kaum erreichbar ist, kommt es zu einem Überwiegen der einen oder anderen monomeren Endgruppe. In der Regel wählt man für den überstöchiometrischen Anteil die leichter zu entfernende Komponente, oder die Komponente mit dem höchsten Partialdampfdruck aus.

Die Entfernung der Gruppe mit dem höchsten Partialdruck geschieht dann unter erhöhten Temperaturen und, wenn dies nicht ausreicht, unter vermindertem Druck und in dünnen Schichten.

Die Methoden zur Temperaturerhöhung und zur Unterdruckerzeugung, die dabei angewendet sind, sind aus der allgemeinen Verfahrenstechnik bekannt. Zur Erzeugung dünner Schichten und größerer Oberflächen sind eine Vielzahl von unterschiedlichen Apparaten im Einsatz. Von der Qualität dieser Prozesse wird der weitere Reaktionsfortschritt wesentlich beeinflusst.

Neben der Hauptreaktion finden noch Nebenreaktionen statt, die durch die thermodynamische Stabilität der Monomere und Nebenprodukte, wie Polyether, zyklische Ether, zyklische Polymere und inter- bzw. intramolekulare Umlagerungsreaktionen verursacht werden. Bekannte, nicht gewünschte Nebenprodukte der Polymerherstellung sind beispielsweise Acetaldehyd, Polyetherglycole, Tetrahydrofuran, Dioxane, Acroleine, Dioxalane und Ammoniak sowie Amine, bzw. Imine. Besonders unerwünscht sind Wanderungen von Substituenten analog beispielsweise der Fries- oder Kolbe-Schmitt-Umlagerung. Die Nebenreaktionen müssen durch die Einstellung der die Prozessführung definierenden Prozessparameter unterdrückt bzw. auf ein Minimum reduziert werden. Diese Prozessparameter umfassen beispielsweise die Temperatur, die Verweilzeit und den Druck im Reaktorsystem und die Konzentration bzw. Anteile der Komponenten in der Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung, soweit letztere im Reaktorsystem beeinflusst bzw. verändert werden können.

Vorrichtungen und Verfahren der eingangs genannten Art sind aus dem Stand der Technik bekannt. Beispielsweise werden bei der Polymerherstellung an verschiedenen Probenentnahmestellen der Anlage manuell Proben entnommen. Die manuell entnommenen Proben werden dann von Hand zu einem Gaschromatografen oder zu einem Massenspektrometer getragen und dort analysiert. Diese Art der Probenentnahme ist langwierig und aufwändig.

Eine schnellere Analyse der Neben- und Spaltprodukte sowie Dämpfe kann dadurch erreicht werden, dass Sonden in die Anlage eingebaut werden, die das Anlagenvolumen direkt überwachen.

So sind beispielsweise in der US-A-5208544 eine ringförmige, dielektrische Sonde und ein kontinuierliches Messverfahren beschrieben, durch welche die Viskosität eines Polymers in Abhängigkeit vom dielektrischen Verlustfaktor bestimmt werden kann. Die Sonde erzeugt elektromagnetische Wechselfelder mit Frequenzen zwischen 0,5 Hz und 200 kHz. Nachteilig bei der Sonde der US-A-5208544 ist, dass sie lediglich für Leitungen mit einem Innendurchmesser von maximal 8 cm geeignet ist. Ein derartiger Leitungsdurchmesser ist für großindustrielle Anwendungen jedoch zu klein.

Ein weiteres auf elektromagnetischen Wechselfeldern basierendes Messprinzip für Polymere bzw. -lösungen, ist aus der US-A-4448943 bekannt, auf deren Grundlage die Sonde und das Messverfahren der oben beschriebenen US-A-5208544 entwickelt wurden. In der US-A-4448943 ist ebenfalls beschrieben, wie mittels eines elektromagnetischen Wechselfeldes die Dielektrizitätskonstante eines Polymers bestimmt wird. Die Prozessparameter, durch die der Herstellprozess des Polymers in den verschiedenen Stufen definiert wird, werden in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten so gesteuert, dass sich die gemessene Dielektrizitätskonstante einer vorbestimmten Soll-Dielektrizitätskonstanten des Polymers annähert. Neben der Dielektrizitätskonstanten kann zur Steuerung der Polymerzusammensetzung zusätzlich ein Dissipationsfaktor berechnet und zur Zustandsbestimmung des Polymers herangezogen werden. Gemäß der Lehre der US-A-4448943 wird bei Frequenzen unterhalb von 20 kHz die Dielektrizitätskonstante stark von ionischen Verunreinigungen beeinflusst, so dass dieser Frequenzbereich zur Kontrolle der Zusammensetzung des Polymers herangezogen werden kann. Bei Frequenzen zwischen 20 kHz und 1 MHz erreicht die Dielektrizitätskonstante einen konstanten, materialtypischen Wert.

Ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Identifizierung von Kunststoffen mit Hilfe der Massenspektrometrie ist in der DE-A-42 00 497 beschrieben. Die Vorrichtung weist ein Massenspektrometer mit einem speziellen Probenahmekopf auf. Der Probenahmekopf enthält ein mit einer Inertgasquelle verbundenes Sondenrohr und einen Laserlichtleiter. Beim Verfahren der DE-A-42 00 497 wird eine Kunststoffprobe mit einem Laserstrahl teilweise pyrolitisch zersetzt und die entstehenden Abbauprodukte werden in das Massenspektrometer überführt und dort identifiziert.

Nachteilig bei der Probensonde der DE-A-42 00 407 ist, dass sie nicht eine Anlage zur Herstellung eines Polymers einbaubar ausgestaltet ist. In der DE-A-42 00 497 wird ferner im Unterschied zur vorliegenden Erfindung ein fertiger Kunststoff und keine Polymermischung zur Herstellung eines Polymers untersucht. Die DE-A-42 00 497 offenbart weiterhin kein Anlagevolumen, durch welches eine Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung geleitet wird, und aus welchem über eine fluidleitend mit dem Anlagevolumen verbindbare Gasleitung ein von der Polymermischung gebildetes Gas zu einem Massenspektrometer geleitet wird.

Aus der EP-A-0 572 848 und der US-A-3,959,341 sind Verfahren und Vorrichtungen bekannt, bei denen Probengase zu einem Massenspektrometer geleitet werden. In der EP-A-0 572 848 werden die Abgasbestandteile aus Sauerstoffkonvertern bei der Stahlerzeugung untersucht, um den Endpunkt des Frischprozesses zu bestimmen. In der US-A-3,959,341 wird das Prozessabgas einer Nitrilsynthese zu einem Massenspektrometer geleitet, um den Syntheseprozess zu kontrollieren und optimieren. Die Verfahren der EP-A-0 579 055 und der US-A-3,959,341 sind nicht zur Überwachung einer Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung, die zur Herstellung eines Polymers eingesetzt wird, einsetzbar. In keiner dieser beiden Druckschriften wird ein von einer Polymermischung gebildetes Gas entnommen und das durch eine Gasleitung dem Massenspektrometer aus dem Anlagevolumen zugeführt wird.

Im Stand der Technik ist es außerdem bekannt, den Brechungsindex einer Polymerlösung enthaltend Wasser, Cellulose und tertiäres Aminoxid als Zustandsindikator für die Polymerlösung zu verwenden. Ein derartiges Verfahren oder eine derartige Vorrichtung sind beispielsweise in der EP-B-0 700 458 beschrieben. Gemäß dieser Druckschrift soll der Brechungsindex der Polymerlösung repräsentativ für die Konzentration des Wasseranteils in der Celluloselösung sein. Zur Steuerung des Herstellprozesses werden in Abhängigkeit vom gemessenen Brechungsindex Ventile betätigt, die den Wasseranteil in der Polymerlösung regeln. Dadurch wird die Zusammensetzung der Polymerlösung in Abhängigkeit vom Brechungsindex so gesteuert, dass ein für einen Soll-Zustand der Polymerlösung repräsentativer Brechungsindex gemessen wird. Allerdings ist bei diesem Verfahren einschränkend anzumerken, dass durch die Messung des Brechungsindex bei einem ternären Gemisch lediglich eine der drei Komponenten und diese nur innerhalb einer fixierten Konzentration erfasst werden kann.

In der US-A-5155184 ist beschrieben, dass die molekulare Struktur eines Polymers durch Absorptionsmessungen mittels eines Infrarot-Spektrofotometers ermittelt werden kann. In Abhängigkeit vom Ergebnis der Absorptionsmessungen werden die einem Reaktor zugeleiteten Stoffströme und die Entleerungszyklen des Reaktors gesteuert. Dieses Verfahren ist gemäß der US-A-5155184 zur Steuerung der Polymerisation von einem oder mehreren Olefin- oder Vinylmonomeren geeignet.

Der Nachteil der Verfahren der EP-B-0700458 und der US-A-5155184 liegt, wie bei allen Verfahren basierend auf optischen Messungen darin, dass in der Außenwandung des Anlagen- bzw. Reaktionsvolumens, durch dass das Polymer während der Herstellung geleitet wird, an den Messstellen lichtdurchlässige Bereiche eingebaut werden müssen, ohne die eine optische Untersuchung des Polymer im Inneren des Anlagevolumens nicht stattfinden kann. Die lichtdurchlässigen Bereiche sind beispielsweise dicke Glasscheiben. Der entscheidende Nachteil solcher Einbauten besteht darin, dass die mechanische Festigkeit des Leitungssystems deutlich herabgesetzt wird. Bei einer Reihe von Polymeren, insbesondere bei spontanen exotherm reagierenden Polymeren, kann eine derartige Herabsetzung der mechanischen Festigkeit nicht toleriert werden, da im Falle einer spontanen exothermen Reaktion Bruchgefahr besteht.

Gaschromatische Messungen versagen dagegen wegen manueller Probennahme, zu langer Analysenzeit und aufgrund einer aufwändigen Probenvorbereitung.

Ein weiteres Verfahren und eine weitere Vorrichtung zur Kontrolle von Polymerschmelzen ist in der DE-A-199 34 349 beschrieben. Gemäß der DE-A-199 34 349 wird eine bestimmte Menge der Polymerschmelze aus der Anlage entnommen und einer Messeinrichtung zugeführt. Beim Durchlaufen der Messeinrichtung finden eine Reihe rheologischer, optischer und chromatographischer Analysen der Polymerschmelze statt. Abbauprodukte und Verunreinigen des Polymers werden mit Hilfe eines Gaschromatographen, optional gekoppelt an ein Massenspektrometer, untersucht. Im Unterschied zum erfindungsgemäßen Verfahren, wird bei der DE-A-199-34-349 kein von der Polymerschmelze gebildetes Probegas direkt aus dem Anlagevolumen entnommen und einem Massenspektrometer zugeführt. Bei der DE-A-199 34 349 wird die Gasprobe außerhalb des Anlagenvolumens von der Messstrecke entnommen und erst nach einer gaschroma-

tographischen Trennung in das Massenspektrometer geleitet. Im Gegensatz zur erfindungsgemäßen Vorrichtung weist die Vorrichtung der DE-A-199 34 349 daher keine mit dem Anlagevolumen fluidleitend verbindbare ausgestaltete Gasleitung auf.

Bei sämtlichen optischen Verfahren schränkt zudem das verwertbare Spektrum mit seinen starken Überlagerungen oder Verbreiterungen der Schwingungsbanden die Analysegenauigkeit so herab, dass die Identifizierung und Konzentrationsbestimmung in der Probe nur mit allerhöchsten mathematischem Aufwand oder gar nicht zu bewältigen ist. Da schließlich trotz einheitlicher Auslegungsregeln keine Anlage in ihre Apparatekonfiguration und selbst jede einzelne Anlage aufgrund unterschiedlicher Rohstoffe mit unterschiedlichen Verunreinigungen unterschiedlich betrieben werden müssen, ist in jeder Anlage zur Optimierung der Produktqualität, des Katalysators und der Katalysatorkonzentration sowie der Minimierung der Nebenprodukte die Prozessführung neu auf stabil einzuhaltende Prozessparameter einzuregeln.

Insgesamt ergibt sich, dass im Bereich der Polymerherstellung, insbesondere durch Polykondensation, robuste, genaue und vor allem schnelle Analyseverfahren fehlen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, mit dem die Herstellung eines Polymers schnell, genau und robust überwacht werden kann. Überraschend hat sich nun als Lösung dieser Aufgabe für das eingangs genannte Verfahren ergeben, dass eine sehr genaue Analyse und Überwachung der Polymerherstellung dadurch erreicht wird, dass das Probengas direkt aus dem Anlagevolumen zu dem Massenspektrometer geleitet wird.

~~Für den eingangs genannten Analyseautomat wird die Aufgabe erfindungsgemäß dadurch~~ gelöst, dass eine automatisch öffnen- und schließbare, das Massenspektrometer ~~direkt mit dem Anlagenvolumen verbindende Gasleitung vorgesehen ist.~~

Durch die Verwendung eines Massenspektrometers lässt sich die Zusammensetzung ~~des Probengases schnell und genau durchführen, so dass das Messergebnis für die~~ Steuerung der Prozessparameter des Herstellverfahrens verwendet werden kann. Dies wird durch die automatisch öffnen- und schließbare Gasleitung, über die das Probengas automatisch zum Massenspektrometer geleitet und analysiert wird, ermöglicht. Durch

diese Maßnahme kann während der laufenden Polymerherstellung die Zusammensetzung der Neben- und Spaltprodukte sowie der Dämpfe mittels Massenspektroskopie ermittelt werden. Eine Probenentnahme von Hand ist nicht mehr nötig.

Das Probengas kann beispielsweise bei der Polykondensation, direkt aus dem Anlagenvolumen, beispielsweise in Form des Brüdens, geleitet werden. Bei einer flüssigen Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung kann diese im Bereich einer Ableitung zum Teil verdampft werden, wobei dieser Dampf dann nach Betätigen der Absperreinrichtung zum Massenspektrometer gefördert wird. Zur Verdampfung können Laser, Gasbrenner oder elektrische Heizvorrichtungen verwendet werden, welche die Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung aufheizen. Um bei flüssigen Phasen den Eintritt des Probengases zurück in das Anlagevolumen zu verhindern, kann ein Ventil- oder Schleusensystem vorgesehen sein, bei dem die Verdampfung in einem getrennten Raum stattfindet.

Um die verschiedenen Schritte bei einer Probenentnahme zu steuern, kann der Analyseautomat vorteilhaft eine Steuereinrichtung umfassen. Außerdem kann zum Öffnen und Schließen der Gasleitung eine von der Steuereinrichtung gesteuerte Absperreinrichtung, beispielsweise in Form eines Ein- oder Mehrweg-Ventils, Hahnes oder Schiebers vorgesehen sein. Über ein Signal von der Steuervorrichtung kann die Absperreinrichtung die Gasleitung automatisch freigeben, so dass das Probengas zum Massenspektrometer geleitet ist. Um einen möglichst schnellen Transport des Probengases in der Gasleitung zu erzielen, kann eine Pumpeneinrichtung vorgesehen sein, durch welche das Probengas zum Massenspektrometer förderbar ist.

Das Massenspektrometer weist gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung einen Messbereich von 1 AMU (atomic mass unit) und 2000 AMU, insbesondere aber einen Messbereich von 5 AMU bis 200 AMU auf. In diesen Bereichen können die für die Polymerherstellung relevanten Bestandteile analysiert werden.

Um bei und/oder nach der Messung bzw. Probenentnahme Ablagerungen an der Wand der Gasleitung und damit eine Beeinflussung nachfolgender Messungen zu vermeiden, kann die Gasleitung in einer vorteilhaften Ausgestaltung beheizt sein. Die Temperatur der Gasleitung kann dabei insbesondere oberhalb der Kondensationstemperatur des



Probengases liegen. Beispielsweise kann bei der Herstellung von Polyester aus Terephthalsäure und Ethylenglycol die Gasleitung auf eine Temperatur über 250°C, oder bei der Herstellung von Polycarbonat aus Diphenylcarbonat und Bisphenol A auf über 350°C aufgeheizt sein. Die Temperatur der Gasleitung kann auch in Abhängigkeit von der Verarbeitungsstufe, an der sich die Probenentnahmestelle befindet, eingestellt und an die Temperatur beispielsweise der Brüden an dieser Stelle angepasste sein.

In einer Reihe von weiteren vorteilhaften Ausgestaltungen kann eine Reinigungs- oder Spüleinrichtung vorgesehen sein, durch welche die Gasleitung zwischen einzelnen Probenentnahmen von Rückständen des Probengases gereinigt wird.

So kann die Gasleitung von einem Spülgas durchspült werden, so dass sich zwischen den Messungen keine Ablagerungen an der Wand der Gasleitung bilden können. Das Spülgas kann vorzugsweise auf Temperaturen aufgeheizt sein, die mindestens der Temperatur des entnommenen Probengases entsprechen. Das Spülgas kann ein oxidierendes Gas, insbesondere ein sauerstoffhaltiges Inertgas sein, so dass Reste und Rückstände in der Gasleitung verbrannt werden. Die Spülung kann zweistufig erfolgen, indem nachfolgend nach der Spülung mit oxidierendem Gas eine Inertgasspülung stattfindet. Vor der nächsten Messung kann ferner die Gasleitung mit der Inertgasfüllung verschlossen bzw. versiegelt werden.

Der Spülvorgang kann mit einem Ausheizen der Gasleitung unterstützt werden, so dass Rückstände in der Gasleitung verbrannt oder verdampft und durch das Spülgas entfernt werden. Das Ausheizen kann dadurch erfolgen, dass die Heiztemperatur der Heizvorrichtung auf eine Temperatur erhöht wird, die mindestens der Siede-, Flamm- oder Zündtemperatur von Kondensaten des Probengases entspricht, also etwa 50°C bis 1200°C.

Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung sieht vor, dass dem Massenspektrometer Probengas aus verschiedenen, voneinander beabstandeten Probenentnahmestellen der Anlage zugeführt wird, so dass die Zusammensetzung von gas- oder dampfförmigen Produkten an verschiedenen Stellen der Anlage und in verschiedenen Stufen und Verarbeitungszuständen des Polymers untersucht werden kann. Hierzu kann eine Verteilereinrichtung vorgesehen sein, die von der Steuervorrichtung gesteuert wird und, beispielsweise getaktet, nacheinander die verschiedenen Probenentnahmestellen zum

Massenspektrometer durchschaltet, so dass das Probengas von diesen Stellen analysiert werden kann.

In der Gasleitung kann in einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Transport des Probengases in einem Transportgas, vorzugsweise einem Inertgas, erfolgen. Das Transportgas wird dabei vorteilhafterweise mit hoher Geschwindigkeit, beispielsweise unter Druck, dem Probengas zugefügt. Auf diese Weise kann die Gasgeschwindigkeit in der Gasleitung so erhöht werden, dass das Probengas nach nur kurzer Zeit zum Massenspektrometer gelangt. Durch die hohe Gasgeschwindigkeit wird auch die Gefahr von Ablagerungen in der Gasleitung verringert.

Die Menge und der Druck des dem Probengas zugeführten Transportgases kann durch eine Dosiereinrichtung beispielsweise in Form eines Ventils bestimmt werden. Der Anteil und die Geschwindigkeit des Transportgases können beispielsweise in Abhängigkeit von der jeweiligen Gasleitung von der Probenentnahmestelle zum Massenspektrometer so bestimmt werden, dass für alle Gasleitungen die Transportzeit des Probengases von der Probenentnahmestelle zum Massenspektrometer in etwa gleich ist.

Der Aufbau und die Funktionsweise eines Massenspektrometers ist beispielsweise in dem Buch Skoog, Douglas A., "Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen", Springer-Verlag, 1996, beschrieben. Auf dieses Buch wird hinsichtlich des Aufbaus und der Funktionsweise von Massenspektrometern vollumfänglich Bezug genommen.

Im Massenspektrometer werden in einer Spektrenbibliothek Eichspektren abgespeichert, welche im Voraus Massenspektren für die bekannten Bestandteile, Neben- und Spaltprodukte sowie Dämpfe der jeweils zu überwachenden Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung darstellen. Da sich bei der Massenspektroskopie das Massenspektrum einer Substanz aus mehreren Bestandteilen bzw. Fragmenten als lineare Kombination der Massenspektren dieser Bestandteile bzw. Fragmente, gewichtet mit ihrem jeweiligen Anteil in der Substanz, ergibt, lässt sich die Zusammensetzung des Probengases durch einfache Algorithmen zur Lösung linearer Gleichungssysteme anhand der Eichspektren bestimmen.

Die Zusammensetzung des Probengases, beispielsweise eines Brüdendampfes, kann zur Steuerung der Prozessparameter, wie beispielsweise der Konzentration der Monomere und des Katalysators sowie zur Steuerung der Temperatur und des Druckes im Anlagenvolumen verwendet werden.

Insbesondere bei der Verwendung mehrerer Probenentnahmestellen kann zur Steuerung eine Kennfeldcharakteristik verwendet werden, durch die im Betrieb den Messergebnissen an den Probenentnahmestellen die in der Anlage einzustellenden Prozessparameter eindeutig zugeordnet werden. Eine solche Kennfeldcharakteristik kann auch in Form eines neuronalen Netzes ausgebildet sein. Der Vorteil einer solchen Kennfeldcharakteristik liegt darin, dass sie auf rein empirischer Basis ermittelt werden kann, so dass mit einem geringen Aufwand eine Steuerung der Anlage oder von Teilsystemen der Anlage implementiert werden kann. Außerdem ist das kennfeldbasierte Verfahren aufgrund der Steuerung anhand empirisch bestimmter Zusammenhänge zwischen den Eingangs- bzw. Zustandsgrößen und den Ausgangs- bzw. Prozessparametern bei einer Vielzahl von unterschiedlichen Herstellverfahren einsetzbar.

Ein zusätzlicher überraschender Nebeneffekt ergibt sich dadurch, dass durch den erfindungsgemäßen Analyseautomaten bzw. das erfindungsgemäße Verfahren die Vakuumdichtigkeit von mit Unterdruck arbeitenden Abschnitten des Anlagenvolumens überwacht werden kann. Hierzu wird vorteilhaft das Austreten von drei in der Umgebungsluft der Anlage vorhandenen Komponenten, wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid und/oder Argon im Probengas überwacht. Werden diese Komponenten in dem Probengas in Konzentrationen entdeckt, die über vorbestimmten Alarmkonzentration liegen, so deutet dies auf ein Leck hin, durch welches diese Komponenten aus der Umgebungsluft in das Anlagenvolumen gesaugt werden. Eine besonders zuverlässige Lecküberwachung ergibt sich bei der Verwendung von Argon als Indikator für eine Undichtigkeit.

Der Analyseautomat sowie das erfindungsgemäße Verfahren können auch bei der Herstellung- und -Verarbeitung von Nebenprodukten der Polymerherstellung verwendet werden.

Im Folgenden werden unterschiedliche Ausführungsformen der Erfindung mit Bezug auf die beigefügten Zeichnungen beispielhaft erläutert. Dabei werden bei den verschiede-

nen Ausführungsformen für Elemente mit gleichem oder ähnlichem Aufbau und/oder gleicher oder ähnlicher Funktion dieselben Bezugszeichen verwendet. Die bei den einzelnen Ausführungsformen unterschiedlichen Merkmale können dabei, wie oben erläutert, beliebig miteinander kombiniert werden.

Es zeigen:

Fig. 1 eine Anlage zur Polyesterherstellung in einer schematischen Ansicht;

Fig. 2 eine schematische Darstellung eines Massenspektrums;

Fig. 3 eine Anlage zur Aufbereitung von Tetrahydrofuran in einer schematischen Ansicht;

Fig. 4 eine Ausführungsform eines Analyseautomaten in einer schematischen Darstellung.

Fig. 1 zeigt schematisch eine Anlage 1 zur Herstellung von Polyester, stellvertretend für einen Polykondensationsprozess aus mehreren Verfahrensschritten. Eine derartige Anlage zur Herstellung von Polyester mittels Polykondensation ist beispielsweise in der DE-A-3 544 551 beschrieben.

Einer Vorveresterungsstufe 2 der Anlage 1 wird, durch den Pfeil 3 dargestellt, ein erstes Monomer, wie beispielsweise Terephthalsäure, Diphenylcarbonat oder Dimethylterephthalat, und, durch den Pfeil 4 symbolisch dargestellt, ein zweites Monomer, wie beispielsweise Ethylenglycol, Bisphenol A oder Diethylenglykol, zugeführt. Des Weiteren wird der Vorveresterungsstufe 2 ein Katalysator 5 zugefügt. Die Monomere 3, 4 und der Katalysator 5 werden zueinander in einem festgelegten Verhältnis in der Vorveresterungsstufe 2 intensiv vermischt und auf eine Temperatur gebracht, bei der sie mit angemessener Geschwindigkeit zum Veresterungsprodukt reagieren oder umestern. Bei diesem Schritt wird die größte Menge an Spaltprodukten, wie beispielsweise Wasser, Glykole oder Phenole, frei. Bei säurekatalysierten Reaktionsmechanismen wird die Masse an Nebenprodukten in der Vorveresterungsstufe am größten.

Über eine Spaltproduktableitung 6 werden die bei der Vorveresterung entstandenen Spaltprodukte einer Spaltprodukt- oder Rektifikationskolonne 8 zugeführt. Aus der Spaltproduktkolonne 8 kann über eine Destillations- oder Rektifikationsanlage 9 ein Teil der Ausgangsrohstoffe wiedergewonnen werden und über eine Leitung 10 der Vorveresterungsstufe wieder rückgeführt werden.

Von der Vorveresterungsstufe 2 wird die Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung über ein Leitungssystem 11 zu einer Nachveresterungsstufe 12 geleitet. Im Folgenden wird lediglich beispielhaft eine Polymerschmelze erwähnt. Über eine Nachveresterungs-Brüdenableitung 13 wird der Brüden aus der Nachveresterungsstufe 12 zu einer Reinigungsstufe 14, beispielsweise einer Sprühkondensationsanlage, geführt.

Von der Nachveresterungsstufe 12 wird die Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung über das Leitungssystem 11 einer Vorkondensationsstufe in Form eines Rührkessels 15 zugeführt.

Über eine Vorkondensations-Brüdenableitung 16 wird der Brüden aus der Vorkondensationsstufe 15 einer weiteren Reinigungsstufe 17 zugeführt. Der Aufbau der Reinigungsstufe 17 entspricht hierbei im Wesentlichen dem Aufbau der Reinigungsstufe 14.

Nach der Vorkondensationsstufe 15 wird die Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung durch das Leitungssystem 11 der Nachkondensationsstufe 18 zugeführt. Auch von der Nachkondensationsstufe 18 wird der Brüden über eine Ableitung 19 mittels einer Reinigungsstufe 20 gereinigt, deren Aufbau im Wesentlichen dem Aufbau der Reinigungsstufe 14 entspricht.

~~In der Nachveresterungsstufe 12, der Vorkondensationsstufe 15 und der Nachkondensationsstufe 18 werden die längerkettigen Moleküle bei steigenden Temperaturen zwischen 200°C und 350°C und sinkenden Drücken zwischen 2400 hPa und 0,5 hPa erzeugt.~~

~~Die Polymerschmelze aus der Nachkondensationsstufe 18 wird im Leitungssystem 11 über eine Pumpe 21 schließlich einem Endreaktor 22 zugeführt, aus dem das Endprodukt über eine weitere Pumpe 23 gefördert wird. Der Brüden aus dem Endreaktor 22 wird über eine Ableitung 24 einer weiteren Reinigungsstufe 25 zugeführt. Auch diese~~

Reinigungsstufe entspricht in ihrem Aufbau und ihrer Funktion im Wesentlichen dem Aufbau der Reinigungsstufe 14. Im Endreaktor 22, der durch die Erzeugung hoher Oberflächen bei sehr viskosem Material und dem Produkt mit dem höchsten Molekulargewicht gekennzeichnet ist, herrscht der geringste Druck in der Anlage 1.

Im Vergleich zur Vorveresterungsstufe 2 fallen in den Reaktorsystemen 12, 15, 18 und 22 zunehmend geringere Mengen an Neben- und Spaltprodukten und Dämpfen an.

Wie in Fig. 1 zu erkennen ist, wird zur Absaugung des Brüdens aus der Nachveresterungsstufe 12, der Vorkondensationsstufe 15, der Nachkondensationsstufe 18 und dem Endreaktor 22 ein gemeinsames Vakuumsystem 26 mit einer Vakuumpumpe (nicht gezeigt) verwendet. Durch das Vakuumsystem wird in den Brüdenableitungen 13, 16, 19, 24 und in den zugeordneten Reinigungsstufen 14, 17, 20, 25 ein Unterdruck zur Förderung des Brüdens erzeugt. Gleichzeitig werden durch den Unterdruck flüchtige Komponenten aus der Polymer entfernt.

Das Polymer wird in Anlage 1 während seiner Verweilzeit im Anlagenvolumen von der Vorveresterungsstufe 2 zum Endreaktor 22 erzeugt; zum Anlagenvolumen zählen ferner die Volumina der Spaltprodukte 8 und der Reinigungsstufen, die mit Soffen gefüllt sind, die vom Polymer abgeleitet sind.

Erfindungsgemäß ist nun die Anlage 1 mit einem Analyseautomaten, der insgesamt mit dem Bezugszeichen 27 versehen ist, ausgestattet, dessen Aufbau und Funktion im Folgenden näher beschrieben sind.

Der Analyseautomat 27 weist ein Massenspektrometer 28 auf, das über eine Mehrzahl von Gasleitungen 29 mit einer Mehrzahl von schematisch dargestellten Probeentnahmestellen 30, 31, 32, 33, 34 und 35 verbunden ist. Die Probeentnahmestellen 30 bis 35 sind jeweils mit dem Anlagenvolumen verbunden, vorzugsweise an Stellen, an denen sich Brüden sammeln.

Bei der in Fig. 1 als beispielhafte Anwendung des Analyseautomaten 27 gezeigten Anlage 1 zur Polyesterherstellung mittels Polykondensation befindet sich die eine Probeentnahmestelle 30 am Kopf der Spaltproduktkolonne 8. Eine weitere Probeentnahme-

stelle 31 befindet sich am Kolonnenzwischenboden, wo sich Brüden ansammelt. Eine weitere Probenentnahmestelle 32 befindet sich an der Brüdenableitung 6 der Vorveresterungsstufe 6 und die übrigen Probenentnahmestellen 33 bis 36 befinden sich an bzw. in den jeweiligen Brüdenableitungen 13, 16, 19, 24 der Stufen 12, 15, 18 und 22.

Die Gasleitungen 29 sind jeweils beheizt, wobei ihre Temperatur mit fortschreitenden Prozessstufen ansteigt. So sind beispielsweise die Gasleitungen der Probenentnahmestellen 30, 31 und 35 auf 260°C aufgeheizt, die Gasleitung zur Probenentnahmestelle 36 am Endreaktor 22 auf 290°C. Bevorzugt liegt die Temperatur der Gasleitungen 29 oberhalb der Kondensationstemperatur der höchstkondensierenden Komponente des Probengases. Die Gasleitungen 29 sind beispielsweise aus Glas oder Metall, vorzugsweise Edelstahl beispielsweise 1.4571 gefertigt, ihr Durchmesser beträgt zwischen 0.2 und 25 mm.

Von dem durch die Gasleitungen 29 zum Massenspektrometer 28 geleiteten Probengas wird durch das Massenspektrometer 28 automatisch ein Massenspektrum berechnet. Fig. 2 zeigt beispielhaft ein solches Massenspektrum. Hinsichtlich des Aufbaus und der Funktionsweise des Massenspektrometers wird auf den entsprechenden Abschnitt im Buch Skoog, Douglas A., "Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen", Springer-Verlag, 1996, verwiesen. Als Massenspektrometer 28 kann beispielsweise ein Quadrupol-Breitband-Massenspektrometer der Firma Balzers vom Typ HPA 2000 mit einem Messbereich von 1 AMU bis 2000 AMU eingesetzt werden. Es kann auch ein anderes Massenspektrometer mit einem Messbereich zwischen 1 AMU und 500 AMU, vorteilhaft jedoch zwischen 5 AMU und 200 AMU eingesetzt werden. Mit diesem Messbereich lässt sich eine hohe Auflösung der Massenspektren mit einer vollständigen Erfassung aller in der Herstellung von Polymeren relevanten Komponenten kombinieren.

Wie in Fig. 2 dargestellt ist, kann durch das Massenspektrometer 28 der durch die Höhe der Balken im Massenspektrometer bestimmte Anteil der Komponenten 3-methyl, 1,3. dioxalan (MDO), Acetaldehyd oder Dioxan überwacht und zur Steuerung der Anlage 1 bzw. der Reaktorsysteme 2, 12, 15, 18, 22 verwendet werden.

In Abhängigkeit von dem gemessenen Anteil dieser Komponenten werden die Drücke, Temperaturen, Verweilzeiten, Katalysatorbedingungen und Füllstände sowie weitere

Prozessparameter in der Anlage 1 eingestellt. Vorzugsweise wird dabei das von einer einzelnen Probenentnahmestelle gewonnene Massenspektrum für die Steuerung des dieser Probenentnahmestelle zugeordneten Reaktorsystems eingesetzt. So werden über das Massenspektrum von der Probenentnahmestelle 33 die Prozessparameter der Nachveresterungsstufe 12 gesteuert. Insbesondere kann beispielsweise über die von den Probeentnahmestellen 30 und 31 erhaltene Zusammensetzung des Probengases jeweils die Menge des in die Vorveresterungsstufe 2 geleiteten ersten oder zweiten Monomers gesteuert werden.

Die Steuerung der Reaktorsysteme erfolgt durch eine Steuervorrichtung 37, der über eine vorzugsweise bidirektionale Datenleitung 38 ein für die Zusammensetzung des durch die jeweilige Gasleitung 29 geleiteten Probengases repräsentatives Analysesignal zugeführt wird. In Abhängigkeit von dem Analysesignal 37 steuert dann die Steuervorrichtung 37 über einen Datenbus 39 die Reaktorsysteme 2, 8, 12, 15, 18, 22 der einzelnen Reaktionsstufen. Über den Datenbus 39 können außerdem von der Steuervorrichtung 37 die derzeit an den Reaktorsystemen eingestellten bzw. gemessenen Prozessparameter empfangen werden. Als Analysesignal kann beispielsweise das Massenspektrum oder die vom Massenspektrometer gemessene Konzentration eines oder mehreren Bestandteile der Neben- und Spaltprodukte und Dämpfe in elektronischer bzw. digitaler Form vorliegen.

Zur Steuerung der Anlage 1 ist in der Steuervorrichtung 37 eine Kennfeldcharakteristik 40 abgelegt, durch welche diejenigen Prozessparameter den gemessenen Komponenten des Probengases aus den verschiedenen Probenentnahmestellen eindeutig zugeordnet sind, die an dem dieser Probenentnahmestelle zugeordneten Reaktorsystem einzustellen sind. Die lediglich beispielhaft in Fig. 1 gezeigte Steuercharakteristik 40 ordnet beispielsweise dem gemessenen Gehalt in Masseprozent von MDO und CO<sub>2</sub> in dem an der Probenentnahmestelle 31 entnommenen Probengas, d.h. dem Brüden im Kolonnenzwischenboden, die an dem Reaktorsystem 2 einzustellende Temperatur T<sub>2</sub> zu. Die in Fig. 1 dargestellte Steuercharakteristik 40 weist die Form einer Fläche auf. Werden in der Kennfeldcharakteristik 40 mehr als zwei Komponenten des Probengases mehr als einem Prozessparameter des jeweiligen Reaktorsystems zugeordnet, so ist die resultierende Steuercharakteristik in Form einer mehrdimensionalen Hyperfläche ausgestaltet, die sich nicht mehr zeichnerisch darstellen lässt.



Der besondere Vorteil der Anlagensteuerung mittels des Analyseautomaten 27 besteht darin, dass die Steuereinheit 37 auf einem lediglich empirisch bestimmten Steuerungsprozess basiert, der mittels des folgenden Eichverfahrens implementiert wird:

In einem ersten Schritt wird die Anlage 1 auf die stabile Erzeugung von Polyester hoher Qualität eingeregelt. In diesem Betriebszustand werden dann die Probengase an den Probenentnahmestellen 30 bis 36 entnommen und deren Komponenten vom Massenspektrometer 28 automatisch analysiert. Der Zusammensetzung dieser Probengase werden dann die in diesem Betrieb Prozessparameter als erste Eichpunkte der Kennfeldcharakteristik 40 zugeordnet.

Anschließend werden die Prozessparameter der einzelnen Reaktorsysteme nacheinander kontrolliert variiert und nach jeder Änderung eine Haltephase eingehalten. Beispielsweise wird zunächst lediglich die Temperatur in der Vorveresterungsstufe 2, ausgehend von der Temperatur im Soll-Betriebszustand, verändert. Dann wird bei konstant gehaltener Temperatur lediglich die Verweildauer der Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung in der Vorveresterungsstufe 2 stufenweise variiert.

Diese Variation der Prozessparameter wird nacheinander für alle Reaktorsysteme durchgeführt. In jedem abgeänderten Betriebszustand werden dann durch das Massenspektrometer 28 die an den Probenentnahmestellen 30 bis 36 entnommenen Probengase analysiert. So erhält man den Zustand der Probengase an den Probenentnahmestellen 30 bis 36 bei einer Vielzahl von Betriebspunkten, die vom Ideal-Betriebszustand abweichen. Den an diesen abweichenden Betriebszuständen gemessenen Zusammensetzungen werden dann diejenigen Änderungen der Prozessparameter zugeordnet, die notwendig sind, damit der Ideal-Betriebszustand eingenommen wird.

~~Auf diese Weise erhält man eine Kennfeldcharakteristik 40 in Form einer Zuordnung von Zusammensetzungen des Probengases zu den jeweiligen Betriebszuständen der Anlage 1 und zu den einzustellenden Prozessparametern.~~

Die Kennfeldcharakteristik 40 kann in der Steuervorrichtung 37 beispielsweise durch ein neuronales Netzwerk implementiert sein, das durch die vom Massenspektrometer 28 ermittelte Zusammensetzung der Probengase an den Probenentnahmestellen 30 bis 36

und den einzustellenden Prozessparametern trainiert wird. Alternativ kann die Kennfeldcharakteristik 40 auch in Form von mehrdimensionalen Look-up-Tabellen oder empirischen Ausgleichskurven, wie Polynomen oder Fourier-Reihen, in der Steuervorrichtung 37 implementiert sein.

Fig. 3 zeigt schematisch eine weitere Anlage 1 zur Reinigung eines Nebenproduktes aus einer Polykondensation. Bei der Veresterung und der Polykondensation von Terephthalsäure mit 1.4-Butandiol wird neben grossen Mengen Wasser in einer Nebenreaktion Tetrahydrofuran (THF) durch Ringschluss gebildet. Dieses Produkt stellt einen wertvollen Rohstoff dar, der in der Lackindustrie aber auch in der Herstellung von Polymeren Verwendung findet. Dieses Spaltproduktgemisch, den weiteren Reaktionsverlauf behindernd, lässt sich aufgrund seines niedrigeren Siedepunktes im Vergleich zu 1.4-Butandiol (BD) leicht vom Monomeren BD destillativ abtrennen. Zur weiteren Verwendung bei der Herstellung von Polymeren muss das THF in höchster Reinheit gewonnen werden.

Bei der Anlage 1 der Fig. 3 wird Tetrahydrofuran mit Einstufung "Polymer-Grade" durch mehrstufige Destillation und Rektifikation unter Verwendung von azeotropen Gemischen und unter variierenden Druck- und Temperaturbedingungen von den unerwünschten Bei- oder Nebenprodukten befreit. Durch Verfolgung und Anpassung der Druck-, Temperatur- und Rücklaufbedingungen konnte auch bei stark wechselnder und schwankender Zusammensetzung des Eingangsproduktes 41, wie es bei der Übernahme aus einem Polykondensationsprozess die Regel ist, die Qualitätsklasse "Polymer-Grade" mit Begrenzungen im ppm-Bereich hinsichtlich des Gehalts von Verunreinigungen aufgrund der Verwendung des Analyseautomaten 27 überhaupt erst erreicht und auf Dauer eingehalten werden.

Aus einer Vorlage (in Fig. 3 nicht gezeigt), kommt die Spaltproduktmischung in die Anlage, wird an der Probenahmestelle 30 abgezogen und zur Erfassung der Eingangszusammensetzung dem Analysenautomaten 27 zugeführt, vom Massenspektrometer 28 analysiert. Die dort ermittelte Zusammensetzung wird an die Steuervorrichtung 37 weitergeleitet. Druck, Temperatur und Rücklaufverhältnis werden aufgrund dieser Ergebnisse für eine Kolonne 42 vorgewählt. Das leichterflüchtige Kopfprodukt wird von der Probenahmestelle 31 erfasst und das Ergebnis der Analyse geht ebenfalls an die Steuerung.

Dieses Ergebnis wird zur Fernsteuerung des Rücklaufverhältnisses benutzt. Das Kopfprodukt 11 wird zur Kolonne 43 weitergegeben und auf einem Zwischenboden eingespeist. Diese Kolonne 43, die aus einem Verstärker- und Abtriebsteil besteht, sorgt durch eine Druck-Azeotropdestillation dafür, dass der am Boden abgezogene Strom 11 schon mit sehr guter Reinheit in den Mittelteil einer letzten Destillationsstufe 44 eingespeist wird.

Das Kopfprodukt der Kolonne 43 wird an der Probenahmestelle 32 abgenommen und, wie dargestellt, dem Analysenautomat, dem Massenspektrometer und der Steuervorrichtung zugeführt. Durch die Rückführung des Kopfproduktes aus der Kolonne 43 in die Kolonne 42 entsteht ein rückgekoppeltes System. Da die Betriebs- und Verhaltensweise der Kolonnen 42 und 43 den die Kolonne 42 verlassenden und in Kolonne 44 gehenden Stoffstrom beeinflusst, ist es notwendig, durch die Probenahmestelle 33 die Zusammensetzung des Kopfproduktes von der Kolonne 44 mittels des Analyseautomaten 27 und des Massenspektrometers 28 zu überwachen und die Ergebnisse der Steuerung 37 zuzuführen. Diese Art der Überwachung gewährleistet zudem eine hohe Produktreinheit.

Um eine hohe Produktreinheit dauerhaft und bei wechselnder Eingangszusammensetzung zu erhalten, muss man bei der Steuerung auf komplizierte mathematische und statistische Modelle zurückgreifen, da das komplexe verkoppelte und rückgekoppelte Regelsystem hohe Anforderungen an die Regelungstechnik stellt. Die Analyse des Systems kann jedoch in vorteilhafter Weise dadurch vereinfacht werden, dass ein neuronales Netzwerk mit selbstlernenden Funktionen zur Steuerung verwendet wird.

In Fig. 4 ist der Aufbau des Analyseautomaten 27, wie er in den Anlagen 1 der Fig. 1 und 3 verwendet wird, schematisch genauer dargestellt.

Von dem Leitungssystem 11 der Anlage 1 (in Fig. 4 nicht dargestellt), durch das die Neben- oder Spaltprodukte oder ein von der Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung oder einem Neben- oder Spaltprodukt gebildeter Dampf 45 geleitet wird, führt ein Abzweig 46 über eine Absperreinrichtung 47 zur fest am Abzweig angebrachten Gasleitung 29. Die Gasleitung 29 ist über eine weitere Absperreinrichtung 48 mit einem Kapillarsystem 49 verbunden, das in einem Zweig über eine Messblende 50 und eine weitere

Messkapillare 51 zum Massenspektrometer 28 und in einem parallelen Zweig über eine Kühlfalle 52 zu einer Vakuumpumpe 53 führt.

Die Absperreinrichtungen 47, 48 und die weiteren Ventile des Analyseautomaten 27 werden durch ein Betätigungssignal der Steuereinrichtung 37 in die verschiedenen, unten beschriebenen Schaltzustände überführt.

Die Absperreinrichtung 47 kann beispielsweise in Form eines Mehrwegeventils ausgeführt sein, das in eine Verschlussstellung 54 überführbar ist, in der die Verbindung zwischen der Probenentnahmestelle 30 bis 36 und der Gasleitung 29 unterbrochen ist. Ferner kann die Absperreinrichtung 47, wie in Fig. 4 gezeigt, in eine Offenstellung 55 überführt werden, in der die Gasleitung 29 mit dem Anlagenvolumen fluidleitend verbunden ist. Schließlich kann die Absperreinrichtung 47 in eine Mischstellung 56 überführt werden, in der ein Transportgas 57 oder ein Spülgas 58 in die Gasleitungen 29 geleitet werden kann. Vorzugsweise ist in der Mischstellung 56 die Verbindung zwischen dem Anlagenvolumen und der Gasleitung 29 unterbrochen, so dass weder das Inertgas noch das Spülgas in das Anlagenvolumen 11 gelangen können, wenn sie in die Gasleitung geleitet werden.

Die Gasleitung 29 ist an dem der jeweiligen Probenentnahmestelle gegenüber liegenden Ende mit einem Abzweig 59, der zum Massenspektrometer 28 führt und mit einem über ein Ventil 60 verschließbaren Auslass 61, der als Entlüftung dient, versehen.

Zwischen der Gasleitung 29 und dem Massenspektrometer 28 ist die zweite Absperreinrichtung 48 angeordnet, die in eine Messstellung 62 überführbar ausgestaltet ist, in der die Verbindung zwischen der Gasleitung 29 und dem Massenspektrometer 28 gasdicht verschließbar ist. In einer Reinigungsstellung 63 ist die Gasleitung 29 mit einer Ableitung 64 verbunden. In der in Fig. 4 gezeigten Messstellung verbindet die Absperreinrichtung 48 die Gasleitung 29 mit dem Massenspektrometer 28. Schließlich ist die Absperreinrichtung 48 in eine Schließstellung 65 überführbar, in der das Massenspektrometer 28 von der Gasleitung 29 getrennt ist.

Bei der Entnahme eines Probengases aus dem Anlagevolumen wird die Absperreinrichtung 47 durch beispielsweise die Steuervorrichtung 37 so geschaltet, dass das Anlagen-

volumen mit der Gasleitung 29 verbunden ist, während die Absperreinrichtung 48 so geschaltet wird, dass die Gasleitung 29 mit dem Massenspektrometer 28 verbunden ist. Auf diese Weise kann das Probengas durch die Pumpe 53 gefördert in das Massenspektrometer 28 gelangen.

Bei längeren Gasleitungen 29 kann dem Probengas ein Transportgas 57, beispielsweise ein Inertgas wie Stickstoff, beigefügt werden, wobei das Transportgas unter Druck in die Gasleitung 29 geleitet wird und sich mit dem Probengas vermischt. Durch die Beimengung des unter Druck stehenden Transportgases 57 erhöht sich die Transportgeschwindigkeit des Probengases zum Massenspektrometer 28, so dass unmittelbar nach Einnahme des Schaltzustandes 55 die Messung am Massenspektrometer 28 durchgeführt werden kann. Bei unterschiedlich langen Gasleitungen 29 kann das Probengas 47 über eine in Fig. 4 nicht gezeigte Dosiereinrichtung dosiert so beigemengt werden, dass das Probengas trotz unterschiedlich langer Gasleitungen 29 der unterschiedlichen Probenentnahmestellen 30 bis 36 die gleiche Zeit von der jeweiligen Probenentnahmestelle zum Massenspektrometer 28 benötigt.

Nach Beendigung der Messung wird die Absperreinrichtung 47 in die Verschlussstellung 56 überführt. Um die nächste Messung ohne Beeinflussung durch die vorangegangene Messung durchführen zu können, kann gleichzeitig in der Mischstellung ein Reinigungsgas 58 in die Gasleitung 29 gepumpt werden. Das Reinigungsgas 58 ist vorzugsweise ein sauerstoffhaltiges bzw. oxidierendes Gas, durch das Rückstände in der Gasleitung 29 von der vorangegangenen Messung bzw. dem Probengas verbrannt werden. Wenn die Absperreinrichtung 47 die Mischstellung 56 einnimmt, ist die Absperreinrichtung 48 in die Reinigungsstellung 63 überführt und gleichzeitig die Verbindung zwischen der Gasleitung 29 und dem Massenspektrometer 28 geschlossen. Zusätzlich kann das Ventil 60 geöffnet sein und die Gasleitung 29 mit der Ableitung 61 verbinden.

Im Anschluss an die Spülung der Gasleitung 29 mit dem Reinigungsgas 58 kann von der Absperreinrichtung 47 auf das Transportgas 57 umgeschaltet werden und können die Ventile 60 und 48 geschlossen werden, so dass nach der Reinigung mit dem Spülgas eine mit Transportgas gefüllte Gasleitung 29 messbereit zur Verfügung steht.

Die Gasleitung 29 ist mit einer Heizvorrichtung 63 versehen und vorzugsweise mit einem Isoliermantel 64 umgeben. Durch die Heizvorrichtung 63 ist die Gasleitung 29 auf eine Temperatur aufgeheizt, die mindestens der Kondensationstemperatur der am ehesten ausfallenden Komponente des Probengases entspricht. Bei der Herstellung von Polymerkunststoffen kann diese Temperatur insbesondere zwischen 260°C und 350°C liegen.

Des Weiteren sind die Kapillaren 49 und 51 sowie die Messblende 50, welche aufgrund ihres vorbestimmten Durchmessers einen normierten Volumenstrom zum Massenspektrometer durchlässt, beheizt. Zur Unterstützung der Reinigungswirkung kann die Temperatur zumindest der Heizeinrichtung 63 so erhöht werden, dass die Verbrennung von Ablagerungen in der Gasleitung 29 unterstützt wird, während das Spülgas durch die Gasleitung 29 geleitet wird.

Um mit einem einzigen Massenspektrometer 28 eine Vielzahl von Probenentnahmestellen 30 bis 36 bedienen zu können, können die Absperreinrichtungen 47 und/oder 48 als Verteilereinrichtungen ausgebildet sein, welche getaktet nacheinander die verschiedenen Probenentnahmestellen 30 bis 36 zum Massenspektrometer 28 durchstellen und dazwischen jeweils die Reinigungsstellung einnehmen. Gerade bei dieser Ausführungsform mit Takten gleicher Länge ist es von Vorteil, wenn das Transportgas 57 so zugefügt wird, dass trotz unterschiedlicher Längen der Gasleitungen 29 gleiche Transportzeiten zum Massenspektrometer 28 erreicht werden.

Die Anzahl der Probenentnahmestellen 30 bis 36 ist in dieser Beschreibung lediglich beispielhaft angegeben. Erfindungsgemäß ist wenigstens eine Probenentnahmestelle 30 vorgesehen.

Als Transportgas kann ein beliebiges Inertgas verwendet werden. Im Analysesignal kann der Gehalt des Transportgases durch vorangegangene Eichmessungen auf einfache Weise kompensiert werden, indem die im Massenspektrum auftauchenden Komponenten des Probengases bei der Auswertung unberücksichtigt bleiben.

Die folgende Tabelle 1 zeigt zwei Versuchsbeispiele, die jeweils mit den Anlagen der Fig. 1 (Beispiel 1) und Fig. 3 (Beispiel 2) durchgeführt wurden. Dabei wurden die Anla-

gen jeweils in Abhängigkeit vom Analysesignal gesteuert. Aus beiden Versuchsbeispielen geht hervor, dass durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Analyseautomaten und durch die Steuerung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Probengases sowohl die absolut erzeugte Menge der jeweiligen Nebenprodukte als auch die während der Herstellung des Endprodukts auftretenden Schwankungen erheblich reduziert werden konnten.

Tabelle 1

Beispiel	Produkt		Nebenprodukte ohne Analyseautomat Schwankung			Nebenprodukte mit Analyseautomat Schwankung		
1	PET	TPA EG	MDO	0,25 %	± 80 %	MDO	0,1 %	± 5 %
			Acetaldehyd	0,5 %	± 65 %	Acetaldehyd	0,2 %	± 5 %
			Dioxan	0,3 %	± 78 %	Dioxan	0,1 %	± 5 %
			EG-			EG-		
			Verbrauch:		± 5 %	Verbrauch:		± 1 %
			345 kg/to PET	100 ppm		345 kg/to PET	30 ppm	
2	THF	THF, H <sub>2</sub> O, Bu- tanol, Butenol	THF	99,7 %	± 0,4 %	THF	99,95 %	± 0,05 %
			H <sub>2</sub> O	0,2 %	± 0,3 %	H <sub>2</sub> O	0,02 %	± 0,005 %
			Butanol	0,1 %	± 0,3 %	Butanol	0,01 %	± 0,005 %
			Butenol	250 ppm	± 300 ppm	Butenol	50 ppm	± 20 ppm



**PATENTANSPRÜCHE**

1. Verfahren, bei dem die Zusammensetzung einer zur Herstellung eines Polymers verwendeten Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung überwacht wird, wobei die Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung während der Herstellung durch ein Anlagenvolumen geleitet und ein von der Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung gebildetes Probengas vom Anlagenvolumen entnommen und einem Massenspektrometer (28) zugeführt wird, das automatisch ein für die Zusammensetzung des Probengases repräsentatives Analysensignal ausgibt, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Probengas direkt aus dem Anlagenvolumen durch eine mit dem Anlagevolumen verbundene Gasleitung (29) zu dem Massenspektrometer (28) geleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Probengas in der Gasleitung (29) ein Transportgas zugegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Transportgas (57) beheizt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Transportgas (57) unter Druck zugeführt wird.
5. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gasleitung (29) beheizt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gasleitung (29) mindestens auf die Kondensationstemperatur des Probengases aufgeheizt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gasleitung (29) auf mindestens 200°C aufgeheizt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gasleitung (29) auf mindestens 290°C aufgeheizt wird.

9. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gasleitung (29) nach der Durchleitung des Probengases mit einem Spülgas (58) durchspült wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Spülgas (58) beheizt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Spülgas (58) auf eine Temperatur von mindestens der Kondensationstemperatur des Probengases aufgeheizt wird.
12. Verfahren nach Ansprüchen 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Spülgas (58) ein oxidierendes Gas verwendet wird.
13. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Massenspektrometer (28) abwechselnd Probengas von verschiedenen Probenentnahmestellen (30, 31, 32, 33, 34, 35, 36) des Anlagenvolumens zugeleitet wird.
14. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass durch eine elektronisch gesteuerte Absperreinheit (47, 48) eine Mehrzahl von Probenentnahmestellen (30 bis 36) jeweils einzeln mit dem Massenspektrometer (28) fluidleitend verbunden werden.
15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindung der Probenentnahmestellen (30 bis 36) mit dem Massenspektrometer (28) nach einem vorbestimmt einstellbaren Takt erzeugt wird.
16. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Polymer mittels einer Polykondensation hergestellt wird.
17. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Probengas ein Brüden eines Reaktorsystems (2, 8, 15, 18, 22) abgeleitet wird.

18. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindung zwischen dem Anlagenvolumen und der Gasleitung (29) verschlossen wird, wenn das Spülgas (58) durch die Gasleitung geleitet wird.
19. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindung zwischen der Gasleitung (29) und dem Massenspektrometer (28) unterbrochen wird, wenn Spülgas durch die Gasleitung (29) geleitet wird.
20. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass wenigstens ein Reaktorsystem (2, 8, 12, 14, 15, 17, 18, 20, 22, 25), in Abhängigkeit vom Analysesignal gesteuert wird.
21. Analyseautomat (27), der in eine Anlage (1) zur Herstellung eines Polymers aus einer durch ein Anlagenvolumen geleiteten Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung einbaubar ausgestaltet ist, mit wenigstens eine mit dem Anlagenvolumen fluidleitend verbindbar ausgestalteten, automatisch öffnen- und schließbaren Gasleitung (29) und mit wenigstens einem Massenspektrometer (28), dem durch die Gasleitung (29) ein von der Polymermischung, -schmelze und/oder -lösung gebildetes Probengas während der Herstellung des Polymers zuführbar ist, wobei durch das Massenspektrometer (28) ein für die Zusammensetzung des Probengases repräsentatives Analysesignal ausgebbbar ist.
22. Analyseautomat (27) nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Steuervorrichtung (37) und eine von der Steuervorrichtung gesteuerte Absperreinrichtung (47, 48) vorgesehen sind, wobei in Abhängigkeit von einem Betätigungssignal der Steuervorrichtung (37) die Gasleitung von der Absperreinrichtung (47, 48) automatisch freigebbar ist.
23. Analysenautomat (27) nach Anspruch 21 oder 22, **gekennzeichnet durch** eine Pumpeneinrichtung (35), durch welche das Probengas zum Massenspektrometer förderbar ist.

24. Analyseautomat (27) nach einem der Ansprüche 21 bis 23, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gasleitung (29) in einen Spülzustand überführbar ausgestaltet ist, indem sie von dem Anlagenvolumen getrennt und von einem Spülgas durchströmt ist.
25. Analyseautomat (27) nach einem der Ansprüche 21 bis 24, **gekennzeichnet durch** eine Heizvorrichtung (63), durch die die Gasleitung (29) aufheizbar ist.
26. Analyseautomat (27) nach einem der Ansprüche 21 bis 25, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Mehrzahl von voneinander beabstandeten Probenentnahmestellen (30 bis 36) in die Absperreinrichtung (47, 48) münden, und dass durch die Steuervorrichtung jeweils eine Probenentnahmestelle (30 bis 36) mit dem Massenspektrometer über die Absperreinrichtung (47, 48) fluidleitend verbindbar ist.
27. Anlage (1) zur Herstellung eines Polymers, mit wenigstens einem Reaktorsystem (2, 8, 12, 14, 15, 17, 18, 20, 22, 25), **gekennzeichnet durch** einen Analyseautomaten (27) nach einem der oben genannten Ansprüche.
28. Anlage (1) nach Anspruch 27, **gekennzeichnet durch** eine Steuervorrichtung (37), durch die in Abhängigkeit vom Analysesignal wenigstens ein Reaktorsystem (2, 8, 12, 14, 15, 17, 18, 20, 22, 25) steuerbar ist.
29. Anlage (1) nach Anspruch 27 oder 28, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Anlage (1) als Polykondensationsanlage ausgestaltet ist.

1/4

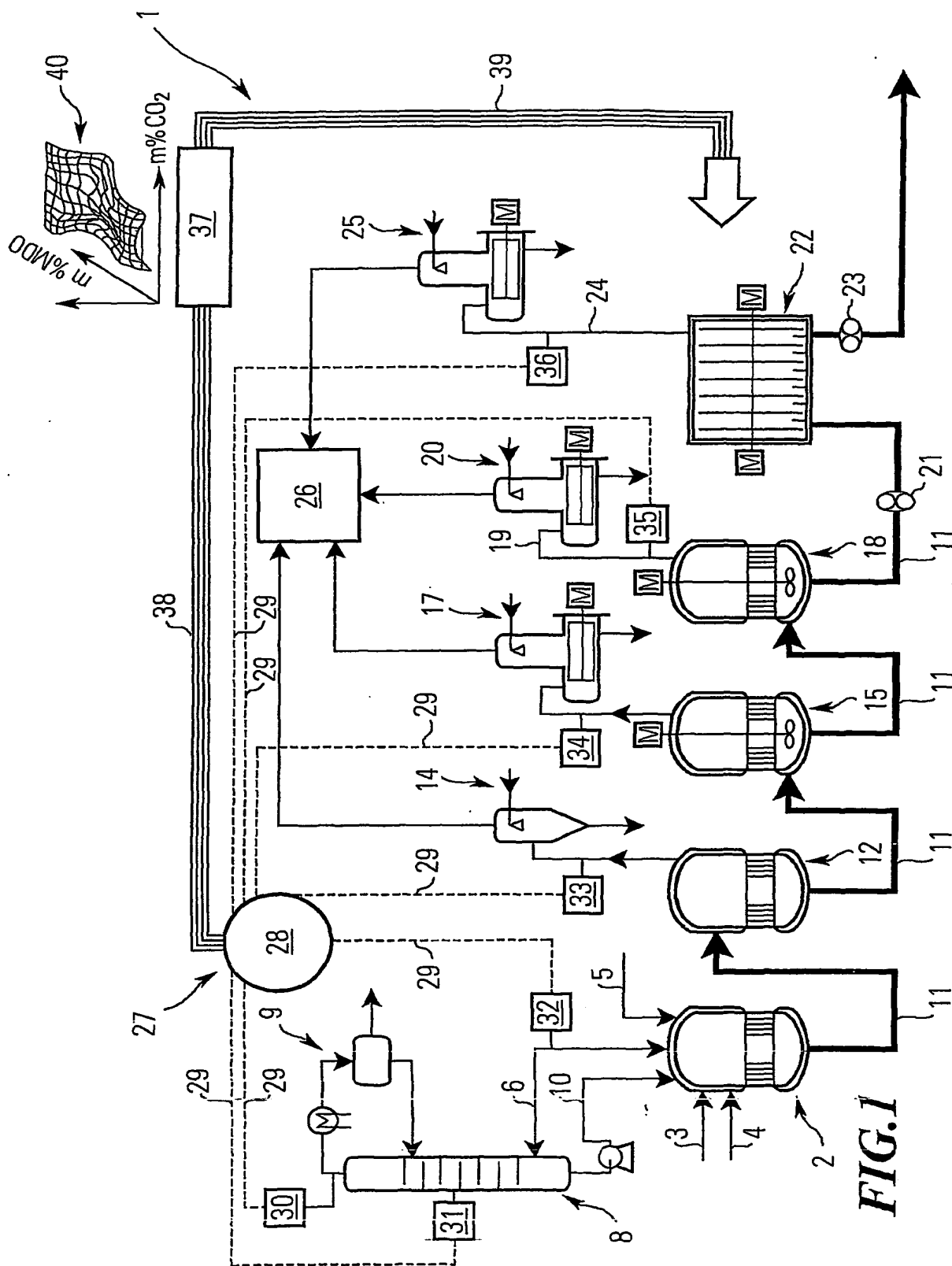
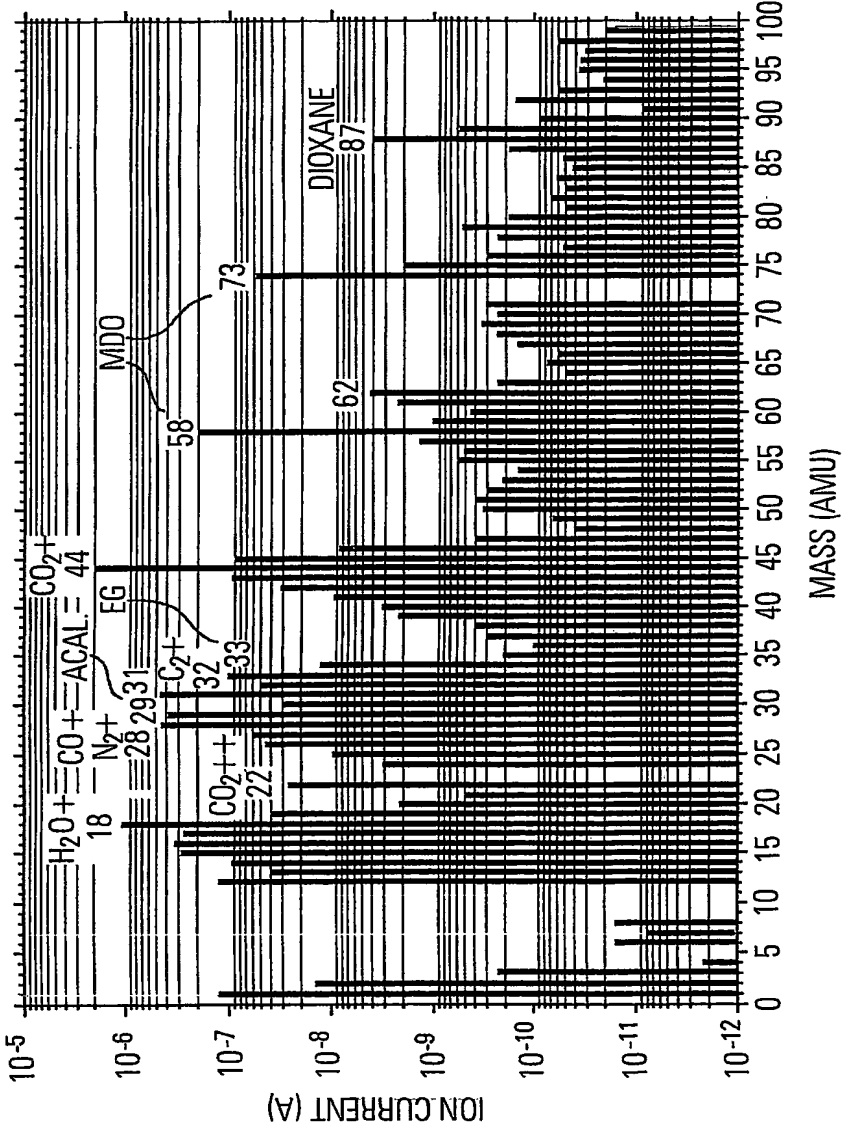
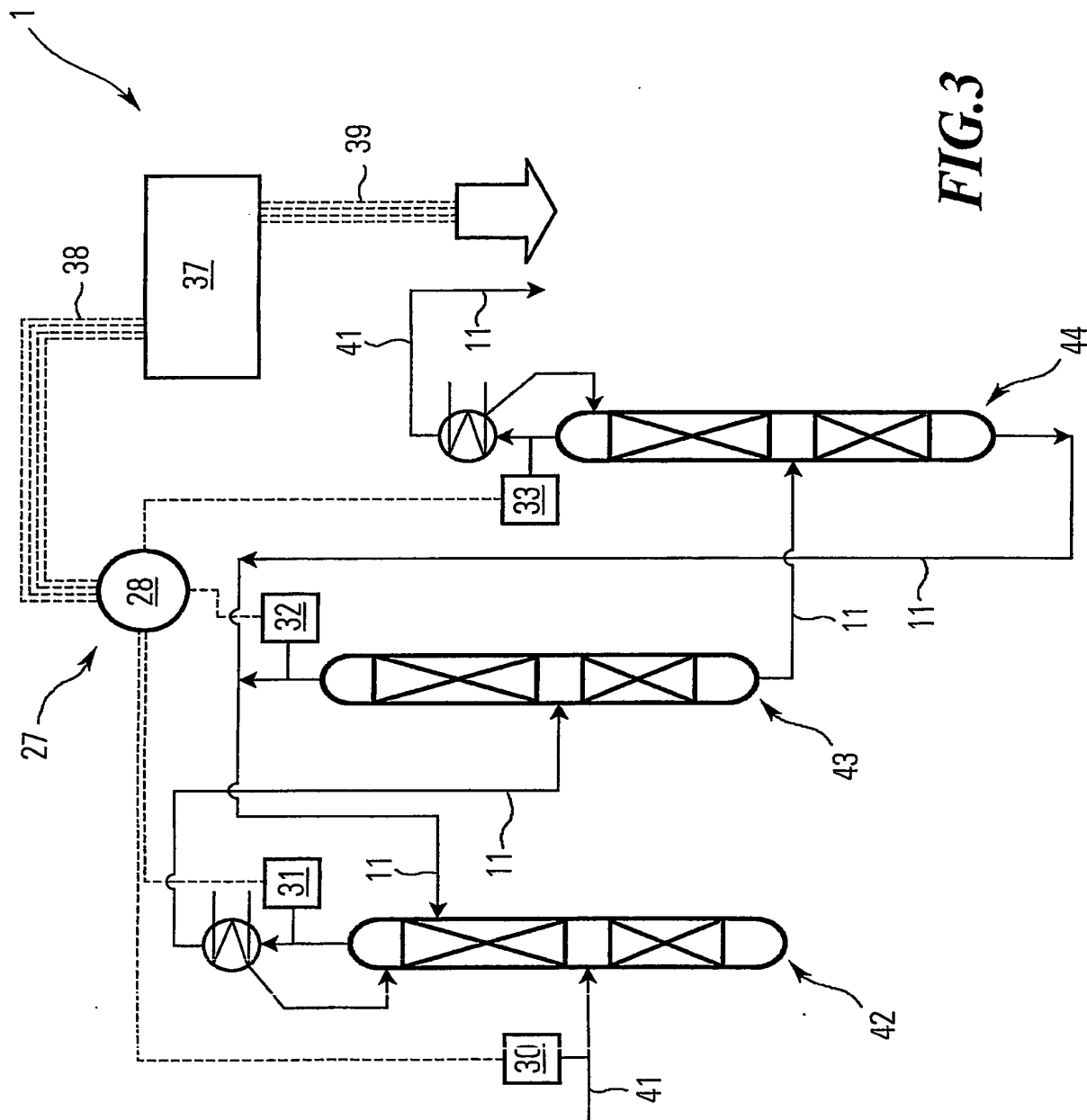


FIG. 1



**FIG.2**



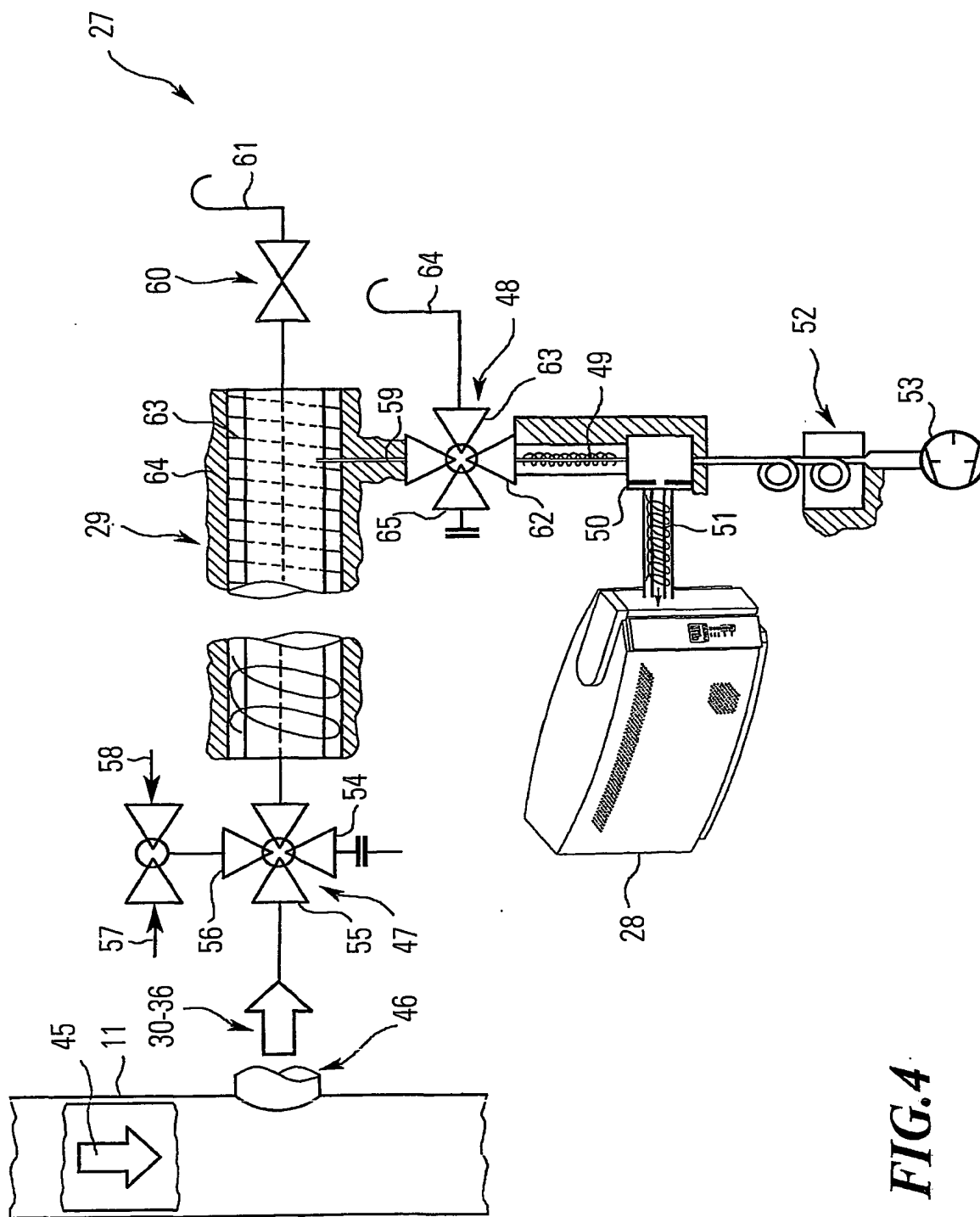


FIG. 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
**PCT/EP2004/01067/**

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 G01N33/44 C08G63/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 G01N C08G H01J B01J C21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 199 34 349 A (THIELE ULRICH) 25 January 2001 (2001-01-25) cited in the application claims 1,2	1,21,27
Y	US 3 959 341 A (DUNN BOBBY EUGENE) 25 May 1976 (1976-05-25) cited in the application abstract	1,21,27
A	DE 42 00 497 A (BAYER AG) 15 July 1993 (1993-07-15) cited in the application column 2, line 18 - column 3, line 41  -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 2005

Date of mailing of the international search report

25/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Duchatellier, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/010677

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 579 055 A (ELPATRONIC AG) 19 January 1994 (1994-01-19) cited in the application abstract; figure 1 -----	13-15, 26
A	US 6 465 776 B1 (JIANG LONGFEI ET AL) 15 October 2002 (2002-10-15) abstract -----	13
A	EP 1 280 185 A (SYMYX TECHNOLOGIES INC) 29 January 2003 (2003-01-29) claim 1 -----	1
A	WO 01/21560 A (LOPEZ NORBERT ;BP CHEMICALS SNC (FR); BP CHEM INT LTD (GB)) 29 March 2001 (2001-03-29) page 7, line 21 - page 9, line 13 -----	1
A	EP 0 572 848 A (KLOECKNER EDELSTAHL GMBH) 8 December 1993 (1993-12-08) cited in the application abstract -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No :

PCT/EP2004/010677

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19934349	A	25-01-2001	DE 19934349 A1	25-01-2001
US 3959341	A	25-05-1976	US 3961896 A	08-06-1976
			CA 999879 A1	16-11-1976
			DE 2348228 A1	04-04-1974
			GB 1443465 A	21-07-1976
			IT 1020514 B	30-12-1977
			NL 7313175 A	27-03-1974
DE 4200497	A	15-07-1993	DE 4200497 A1	15-07-1993
EP 0579055	A	19-01-1994	AT 126589 T	15-09-1995
			AT 126588 T	15-09-1995
			BR 9302796 A	16-02-1994
			BR 9302798 A	16-02-1994
			BR 9302805 A	16-02-1994
			CA 2099956 A1	08-01-1994
			CA 2099957 A1	08-01-1994
			CA 2100036 A1	10-01-1994
			DE 9314182 U1	04-11-1993
			DE 59300479 D1	21-09-1995
			DE 59300480 D1	21-09-1995
			DK 579952 T3	18-12-1995
			DK 578146 T3	04-12-1995
			EP 0579952 A1	26-01-1994
			EP 0579055 A1	19-01-1994
			EP 0578146 A1	12-01-1994
			JP 2533062 B2	11-09-1996
			JP 6167478 A	14-06-1994
			JP 6258313 A	16-09-1994
			JP 6160304 A	07-06-1994
			JP 7089103 B	27-09-1995
			MX 9304071 A1	28-02-1994
			MX 9304072 A1	28-02-1994
			MX 9304132 A1	28-02-1994
			NO 932493 A	10-01-1994
			NO 932494 A	10-01-1994
			NO 932495 A	10-01-1994
			US 5520060 A	28-05-1996
			US 5365771 A	22-11-1994
			US 5571978 A	05-11-1996
US 6465776	B1	15-10-2002	NONE	
EP 1280185	A	29-01-2003	US 6030917 A	29-02-2000
			EP 1280185 A1	29-01-2003
			AT 277422 T	15-10-2004
			AT 222401 T	15-08-2002
			AU 4673497 A	05-05-1998
			AU 4749397 A	05-05-1998
			AU 4812097 A	05-05-1998
			AU 4902497 A	05-05-1998
			CA 2267897 A1	16-04-1998
			CA 2267908 A1	16-04-1998
			DE 69714789 D1	19-09-2002
			DE 69714789 T2	05-12-2002
			DE 69730883 D1	28-10-2004
			DK 1019947 T3	02-12-2002

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/010677

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1280185	A	EP 1019947 A2	19-07-2000
		EP 0934515 A1	11-08-1999
		EP 1021711 A2	26-07-2000
		ES 2182040 T3	01-03-2003
		WO 9815969 A2	16-04-1998
		WO 9815813 A1	16-04-1998
		WO 9815501 A2	16-04-1998
		WO 9815805 A1	16-04-1998
		US 2003007152 A1	09-01-2003
		US 2002197731 A1	26-12-2002
		US 2003138025 A1	24-07-2003
		US 6536944 B1	25-03-2003
		US 6738529 B1	18-05-2004
		US 6373570 B1	16-04-2002
		US 6401519 B1	11-06-2002
		US 2004175760 A1	09-09-2004
		US 2001033375 A1	25-10-2001
		US 6541271 B1	01-04-2003
		US 5959297 A	28-09-1999
		US 6182499 B1	06-02-2001
		US 6034775 A	07-03-2000
		AT 206714 T	15-10-2001
		AT 210108 T	15-12-2001
		AT 210620 T	15-12-2001
		AU 3741897 A	10-02-1998
		CA 2261305 A1	29-01-1998
		DE 69707294 D1	15-11-2001
		DE 69707294 T2	02-05-2002
		DE 69708331 T2	11-07-2002
		DE 69708928 D1	17-01-2002
		DE 69708928 T2	20-06-2002
		DE 69709179 D1	24-01-2002
		DE 69709179 T2	18-07-2002
		DK 923590 T3	28-01-2002
		DK 985678 T3	02-04-2002
		DK 983983 T3	25-03-2002
WO 0121560	A	29-03-2001	
		FR 2798659 A1	23-03-2001
		AT 258541 T	15-02-2004
		AU 7431100 A	24-04-2001
		BR 0014077 A	14-05-2002
		CA 2384703 A1	29-03-2001
		CN 1391541 T	15-01-2003
		DE 60008018 D1	04-03-2004
		DE 60008018 T2	11-11-2004
		EP 1232131 A1	21-08-2002
		ES 2215068 T3	01-10-2004
		WO 0121560 A1	29-03-2001
		JP 2003509580 T	11-03-2003
		US 2004014224 A1	22-01-2004
EP 0572848	A	08-12-1993	
		DE 4217933 A1	02-12-1993
		AT 168137 T	15-07-1998
		DE 59308730 D1	13-08-1998
		EP 0572848 A2	08-12-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/010677

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 G01N33/44 C08G63/78

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 G01N C08G H01J B01J C21C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 199 34 349 A (THIELE ULRICH) 25. Januar 2001 (2001-01-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2	1,21,27
Y	US 3 959 341 A (DUNN BOBBY EUGENE) 25. Mai 1976 (1976-05-25) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1,21,27
A	DE 42 00 497 A (BAYER AG) 15. Juli 1993 (1993-07-15) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 18 - Spalte 3, Zeile 41 -/-	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13. Januar 2005

25/01/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Bevollmächtigter Bediensteter

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Duchatellier, M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 579 055 A (ELPATRONIC AG) 19. Januar 1994 (1994-01-19) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Abbildung 1 -----	13-15, 26
A	US 6 465 776 B1 (JIANG LONGFEI ET AL) 15. Oktober 2002 (2002-10-15) Zusammenfassung -----	13
A	EP 1 280 185 A (SYMYX TECHNOLOGIES INC) 29. Januar 2003 (2003-01-29) Anspruch 1 -----	1
A	WO 01/21560 A (LOPEZ NORBERT ;BP CHEMICALS SNC (FR); BP CHEM INT LTD (GB)) 29. März 2001 (2001-03-29) Seite 7, Zeile 21 - Seite 9, Zeile 13 -----	1
A	EP 0 572 848 A (KLOECKNER EDELSTAHL GMBH) 8. Dezember 1993 (1993-12-08) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungen

PCT/EP2004/010677

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19934349	A	25-01-2001	DE	19934349 A1	25-01-2001
US 3959341	A	25-05-1976	US	3961896 A	08-06-1976
			CA	999879 A1	16-11-1976
			DE	2348228 A1	04-04-1974
			GB	1443465 A	21-07-1976
			IT	1020514 B	30-12-1977
			NL	7313175 A	27-03-1974
DE 4200497	A	15-07-1993	DE	4200497 A1	15-07-1993
EP 0579055	A	19-01-1994	AT	126589 T	15-09-1995
			AT	126588 T	15-09-1995
			BR	9302796 A	16-02-1994
			BR	9302798 A	16-02-1994
			BR	9302805 A	16-02-1994
			CA	2099956 A1	08-01-1994
			CA	2099957 A1	08-01-1994
			CA	2100036 A1	10-01-1994
			DE	9314182 U1	04-11-1993
			DE	59300479 D1	21-09-1995
			DE	59300480 D1	21-09-1995
			DK	579952 T3	18-12-1995
			DK	578146 T3	04-12-1995
			EP	0579952 A1	26-01-1994
			EP	0579055 A1	19-01-1994
			EP	0578146 A1	12-01-1994
			JP	2533062 B2	11-09-1996
			JP	6167478 A	14-06-1994
			JP	6258313 A	16-09-1994
			JP	6160304 A	07-06-1994
			JP	7089103 B	27-09-1995
			MX	9304071 A1	28-02-1994
			MX	9304072 A1	28-02-1994
			MX	9304132 A1	28-02-1994
			NO	932493 A	10-01-1994
			NO	932494 A	10-01-1994
			NO	932495 A	10-01-1994
			US	5520060 A	28-05-1996
			US	5365771 A	22-11-1994
			US	5571978 A	05-11-1996
US 6465776	B1	15-10-2002	KEINE		
EP 1280185	A	29-01-2003	US	6030917 A	29-02-2000
			EP	1280185 A1	29-01-2003
			AT	277422 T	15-10-2004
			AT	222401 T	15-08-2002
			AU	4673497 A	05-05-1998
			AU	4749397 A	05-05-1998
			AU	4812097 A	05-05-1998
			AU	4902497 A	05-05-1998
			CA	2267897 A1	16-04-1998
			CA	2267908 A1	16-04-1998
			DE	69714789 D1	19-09-2002
			DE	69714789 T2	05-12-2002
			DE	69730883 D1	28-10-2004
			DK	1019947 T3	02-12-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010677

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1280185	A		EP 1019947 A2	19-07-2000
			EP 0934515 A1	11-08-1999
			EP 1021711 A2	26-07-2000
			ES 2182040 T3	01-03-2003
			WO 9815969 A2	16-04-1998
			WO 9815813 A1	16-04-1998
			WO 9815501 A2	16-04-1998
			WO 9815805 A1	16-04-1998
			US 2003007152 A1	09-01-2003
			US 2002197731 A1	26-12-2002
			US 2003138025 A1	24-07-2003
			US 6536944 B1	25-03-2003
			US 6738529 B1	18-05-2004
			US 6373570 B1	16-04-2002
			US 6401519 B1	11-06-2002
			US 2004175760 A1	09-09-2004
			US 2001033375 A1	25-10-2001
			US 6541271 B1	01-04-2003
			US 5959297 A	28-09-1999
			US 6182499 B1	06-02-2001
			US 6034775 A	07-03-2000
			AT 206714 T	15-10-2001
			AT 210108 T	15-12-2001
			AT 210620 T	15-12-2001
			AU 3741897 A	10-02-1998
			CA 2261305 A1	29-01-1998
			DE 69707294 D1	15-11-2001
			DE 69707294 T2	02-05-2002
			DE 69708331 T2	11-07-2002
			DE 69708928 D1	17-01-2002
			DE 69708928 T2	20-06-2002
			DE 69709179 D1	24-01-2002
			DE 69709179 T2	18-07-2002
			DK 923590 T3	28-01-2002
			DK 985678 T3	02-04-2002
			DK 983983 T3	25-03-2002
WO 0121560	A	29-03-2001	FR 2798659 A1	23-03-2001
			AT 258541 T	15-02-2004
			AU 7431100 A	24-04-2001
			BR 0014077 A	14-05-2002
			CA 2384703 A1	29-03-2001
			CN 1391541 T	15-01-2003
			DE 60008018 D1	04-03-2004
			DE 60008018 T2	11-11-2004
			EP 1232131 A1	21-08-2002
			ES 2215068 T3	01-10-2004
			WO 0121560 A1	29-03-2001
			JP 2003509580 T	11-03-2003
			US 2004014224 A1	22-01-2004
EP 0572848	A	08-12-1993	DE 4217933 A1	02-12-1993
			AT 168137 T	15-07-1998
			DE 59308730 D1	13-08-1998
			EP 0572848-A2	08-12-1993